

dünnen Schichten nicht mehr gerechtfertigt ist. Die folgende Abb. 5 möge diese Aussage illustrieren. Mit zunehmender Schichtdicke kommt es dann zur Brückenbildung zwischen den Inseln. Bei weitergehender Beschichtung bilden sich immer mehr Brücken, bis schließlich die gesamte Oberfläche mit einem System aus den ursprünglichen Inseln und den sie verbindenden Brücken überzogen ist. Es gibt also an der Oberfläche des Probenträgers Stellen bevorzugter Kondensation. Die Inseln lagern sich aber nicht völlig aneinander an, sondern bei einem gewissen Abstand verbinden sich die an den einzelnen Inseln gebildeten Überhänge brückenförmig und verhindern dadurch die Bedampfung der restlichen freien Stellen. So entsteht eine erste defekte Schicht mit vielen, wenn auch nicht sehr großen Hohlräumen. Mißt man die Dicke und die Masse dieser Schicht und bestimmt daraus die Dichte, so wird ein Wert gefunden, der nicht für das aufgedampfte Material, sondern für ein Mittel aus dem Material und den Hohlräumen repräsentativ ist. Über dieser Grundschicht wächst die Schicht fehlerfrei weiter, da — bedingt durch die am eigenen Material anders geartete Kondensation — keine Inselbildung mehr auftritt.

Es ist also die hier behandelte Dichte ρ_f als Funktion von der Dicke D eine gewichtete Zusammensetzung aus der Dichte fehlerfreier Schichten mit $\rho = \rho_c$ und der

Dichte der fehlerhaften Grundschicht, wobei deren Anteil mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Für Dicken kleiner als die erste zusammenhängende Schicht nimmt mit abnehmender „Schichtdicke“ die Größe der freien Flächen mit $\rho = 0$ im Vergleich zur Größe der Inseln mit $\rho = \rho_c$ immer mehr zu. Damit ist das Versuchsergebnis so zu verstehen, als befände sich eine ideale Schicht der Dicke D' und Dichte $\rho = \rho_c$ auf einem fiktiven Schichtelement der Dicke D_0 und der Dichte $\rho = 0$.

Aus den Versuchsergebnissen kann über die Dichte ρ_f im Gebiete kleinster Schichtdicken keine Aussage erfolgen. Es ist aber ein Wert größer als Null anzunehmen und ebenso wird dieser Wert unterhalb des kleinsten gemessenen liegen.

Herrn Dr. WEISS vom Atominstitut der Österreichischen Hochschulen danken wir für den Hinweis auf Arbeiten ^{5, 6}, die sich mit diesem Thema ebenfalls beschäftigen. Aus Röntgen-Totalreflexionsmessungen wird gleichfalls auf einen Dichtedefekt der Schichten, allerdings an der Oberfläche, geschlossen. Dies scheidet jedoch bei unseren Schichten aus, da elektronenmikroskopische Untersuchungen an Oberflächenabdrücken dicker Schichten keine Topographie erkennen ließen. Trotzdem ist anzunehmen, daß abhängig vom Schichtmaterial und den Aufdampfbedingungen sowohl an der Trennfläche Schicht-Träger als auch der Schichtoberfläche Störungen auftreten können.

⁵ M. S. BLOIS JR. u. L. M. RIESER JR., J. Appl. Phys. **25**, 338 [1954].

⁶ N. WAINFAN, NANCY J. SCOTT u. L. G. PARRATT, J. Appl. Phys. **30**, 1604 [1959].

Quantitative Untersuchung des Bremskontinuums

H. EBEL und P. FALOUT

Institut für Angewandte Physik, Technische Hochschule Wien
(Z. Naturforsch. **25 a**, 1986—1987 [1970]; eingeg. am 1. Oktober 1970)

Herrn Prof. Dr. F. REGLER zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

GILFRICH und BIRKS¹ veröffentlichten kürzlich die Ergebnisse von Messungen der spektralen Intensitätsverteilung des Bremskontinuums von Röntgen-Röhren mit verschiedenem Anodenmaterial. Sie fanden — im

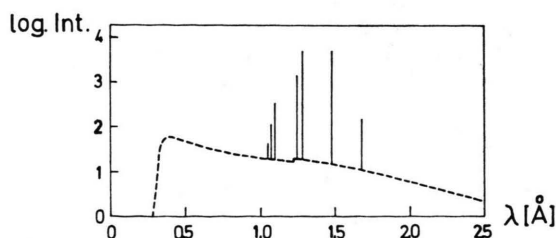


Abb. 1. Weißes Spektrum einer W-Röhre (45 kV) nach ¹.

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. H. EBEL, Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien, A-1040 Wien, Österreich, Karlsplatz 13.

Gegensatz zur bisherigen Auffassung über die Spektralverteilung — ein zweites Maximum von allerdings vergleichsweise geringerer Intensität. Dieses liegt beispielsweise für Wolfram bei 1,5 Å (siehe Abb. 1).

Es hat nun die quantitative Röntgen-Fluoreszenzanalyse mit Computerauswertung des Anregungsintegrals Eingang in die Literatur gefunden². Eine möglichst genaue Kenntnis von x_λ , der spektralen Häufigkeitsverteilung der Quanten des Primärstrahls, zusammen mit einer analytischen Darstellung des Kurvenverlaufes ist, da x_λ die Fluoreszenzintensität mitbestimmt, von Bedeutung. Die bisher verwendeten, auf quantenmechanischen Überlegungen aufbauende analytische Näherung für das Kontinuum wurde von KRAMERS³ angegeben. Sie lautet

$$x_\lambda \propto (\lambda - \lambda_0)/\lambda_0 \lambda^2.$$

Um diesen Ausdruck besser an die jeweils verwendete Versuchsanordnung anpassen zu können, erscheint es uns sinnvoll, die Exponenten von λ_0 und λ im Nenner durch m und n zu ersetzen und diese Exponenten experimentell zu bestimmen. Aus der Kramersschen Näherung folgt dann der empirische Ausdruck

$$x_\lambda \propto (\lambda - \lambda_0)/\lambda_0^m \lambda^n.$$

¹ J. V. GILFRICH u. L. S. BIRKS, Anal. Chem. **40**, 1077 [1968].

² J. W. CRISS u. L. S. BIRKS, Anal. Chem. **40**, 1080 [1968].

³ H. A. KRAMERS, Phil. Mag. **46**, 836 [1923].



Das Ziel der hier behandelten Untersuchungen war es, festzustellen, ob das „secondary peaking“ auch mit anderen Versuchsmethoden reproduzierbar sei und so dann für den empirischen Ausdruck Zahlenwerte für m und n zu finden.

1. Gilfrich und Birks untersuchten das weiße Spektrum auf nichtdispersivem Wege, also mit Hilfe der Impulshöhenanalyse.

2. Die eigenen Messungen erfolgten dispersiv. Die zweite und auch die dritte Ordnung läßt sich durch das experimentell bestimmte Verhältnis von 1. und 2. Ordnung der Strahlung charakteristischer Linien abtrennen. Der Einfluß der dritten Ordnung ist nur gering. In Abb. 2 ist das Ergebnis einer solchen Messung für eine Röntgen-Röhre mit Wolframanode und einer Röhrenspannung von 54 kV wiedergegeben. Es zeigt sich,

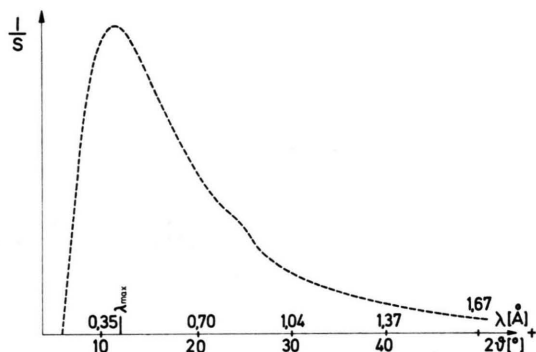


Abb. 2. Weißes Spektrum einer W-Röhre (45 kV) nach eigenen Messungen.

Genauigkeitsbetrachtungen zur Lösungs-Röntgen-Fluoreszenzanalyse

HORST EBEL und GERHARD GRUNDSCHÖBER

Institut für Angewandte Physik, Technische Hochschule Wien

(Z. Naturforsch. 25 a, 1987—1988 [1970]; eingeg. am 1. Oktober 1970)

Herrn Prof. Dr. F. REGLER zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

Im Bereich geringer Konzentrationen kann im Rahmen der Meßgenauigkeit ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration c_i und der Fluoreszenzabweiche x_i angenommen werden (BERTIN¹).

Das Anregungsintegral²

$$x_i = c_i \frac{Q_c}{Q_i} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{K1}} W_{ki} p_{ai} \mu_{li} q \frac{S_{xi}-1}{S_{xi}} x_0(\lambda) \exp \left[-t \left(\frac{\mu_{lc}}{\cos \alpha} + \frac{\mu_{ic}}{\cos \beta} \right) \right] d\lambda dt$$

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. H. EBEL, Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien, A-1040 Wien, Österreich, Karlsplatz 13.

¹ E. P. BERTIN, Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York—London 1970.

daß das „secondary peaking“, welches bei etwa 1,5 Å zu erwarten wäre, mittels dieser Versuchsmethode nicht reproduziert werden konnte. Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Kurven zeigten in der Lage der Maxima und in ihrer Form gute Übereinstimmung und nur ein schwaches zweites Maximum. Dieses dürfte allerdings, da es im hier gezeigten Beispiel bei $2\lambda_{\max}$ zu finden ist, auf eine nicht einwandfreie Abtrennung der zweiten Ordnung des Spektrums zurückzuführen sein.

Bei Vergleich nach der Kramersschen Näherung fanden wir für die Lage des Maximums eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten, wenn $n=2,25$ gesetzt wurde. Die Konstante m bestimmt den Maximalwert der Verteilung und ist somit spannungsabhängig. Der Wert $m=1$ beschreibt die tatsächlichen Verhältnisse in guter Näherung.

Als Ergebnis der hier behandelten Versuche empfiehlt sich für die quantitative RFA mit Computerauswertung die Verwendung der Kramersschen Näherung in der von uns modifizierten Form, wobei abhängig vom Gerät die Konstanten m und n zu ermitteln sind. Allerdings hat es sich bei zahlreichen Versuchen gezeigt⁴, daß eine Variation der Größen m und n um 30% nur in geringem Ausmaße (in der Größenordnung von < 1 At.-Proz.) das Analysenergebnis beeinflussen. Dies deshalb, da bei den für die Analyse erforderlichen Relativmessungen der Fluoreszenzzählraten (Probe, Eichprobe) die von x_i herrührenden Fehler in der Berechnung des Intensitätsquotienten einander in erster Näherung aufheben.

⁴ G. POLLAI, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Wien 1970.

gibt unter den Bedingungen $t_0 \rightarrow \infty$, $\alpha = \beta = 45^\circ$ und unter Zusammenfassung der von der Konzentration unabhängigen Größen in ε_{li}

$$x_i = c_i \frac{Q_c}{Q_i} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{K1}} \varepsilon_{li} x_0(\lambda) d\lambda.$$

Dieses Integral führt nach Anwendung des Mittelwertsatzes der Integral-Rechnung und unter der Annahme, daß die Schwergewichtswellenlänge λ_s von der Konzentration unabhängig ist (TERTIAN³) zu einem linearen Zusammenhang zwischen x_i und c_i .

Für die praktische Messung ist es aus Gründen der Meßgenauigkeit günstig, mit relativ hohen Konzentrationen zu arbeiten. Es soll jedoch der durch die obige Vereinfachung bedingte Fehler wesentlich kleiner als der von der Zählstatistik herrührende sein. Aus diesem Grund wird nachstehend eine Abschätzung des verfahrensbedingten Fehlers gegeben.

² R. O. MÜLLER, Spektrochemische Analysen mit Röntgen-Fluoreszenz, Oldenbourg, München 1967.

³ R. TERTIAN, Spectrochim. Acta 23 B, 305 [1968].